

PAT-NO: JP410021958A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 10021958 A

TITLE: LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

PUBN-DATE: January 23, 1998

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

MAEJIMA, TOSHIKAZU

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

SHIN KOBE ELECTRIC MACH CO LTD

N/A

APPL-NO: JP08175180

APPL-DATE: July 4, 1996

INT-CL (IPC): H01M010/40

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent formation of dendrite which is generally formed at the time of charging and provide a lithium ion secondary battery with high safety by using a quinone as a non-electrolytic substance and adding a specified amount of a reduced substance corresponding to the quinone to the electrolytic solution.

SOLUTION: In a lithium ion secondary battery containing a non-electrolytic substance, the non-electrolytic solution contains a quinone having chemical formula 1, 2, 3, 4, 5, or 6 and further contains 0.001-0.2mol/l of one or more reduced substances corresponding to the quinone having the chemical formula. In respective formulas, m, n stand for the number of substituents in the range of 1-4; p, q, s for the number of substituents in the range of 1-6; r for the number of substituents in the range of 1-8; and R1-R6 stand respectively for one of substituent selected from hydrogen, alkyl groups of 1-4 carbons, -C<SB>6</SB>H<SB>5</SB>, -F, -Cl, -Br, -I, -OH, -OCH<SB>3</SB>, -OC<SB>2</SB>H<SB>5</SB>, -CN, -NH<SB>2</SB>, -N(CH<SB>3</SB>)<SB>2</SB>, -SO<SB>3</SB>H, -COOR (wherein R stands for hydrogen or alkyl groups of 1-4 carbons).

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-21958

(43)公開日 平成10年(1998) 1月23日

(51)Int.Cl.<sup>8</sup>

H 0 1 M 10/40

識別記号

庁内整理番号

F I

H 0 1 M 10/40

技術表示箇所

A

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平8-175180

(22)出願日 平成8年(1996) 7月4日

(71)出願人 000001203

新神戸電機株式会社

東京都中央区日本橋本町2丁目8番7号

(72)発明者 前島 敏和

東京都中央区日本橋本町2丁目8番7号

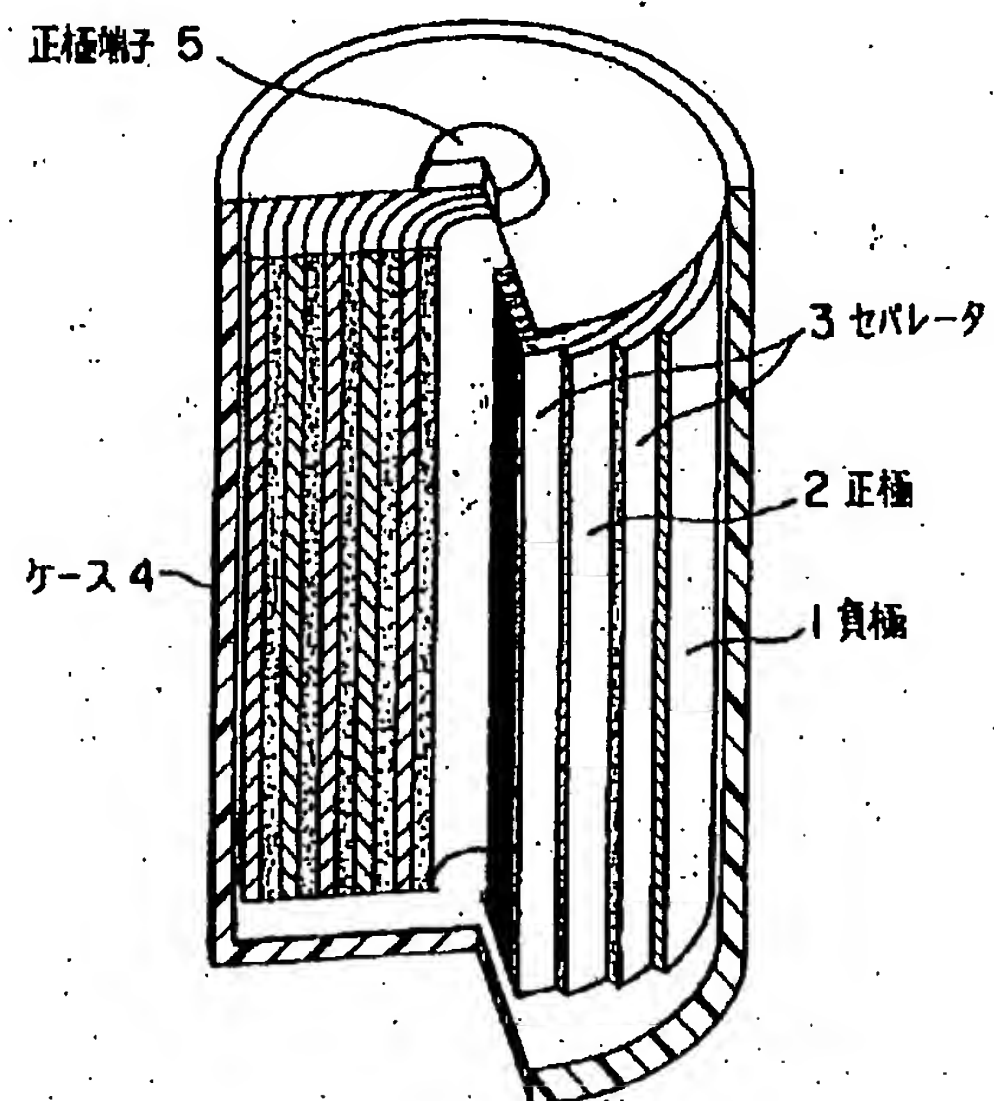
新神戸電機株式会社内

(54)【発明の名称】 リチウムイオン二次電池

(57)【要約】

【課題】充電時に生成するデンドライトを防止し、安全性の高いリチウムイオン二次電池を提供する。

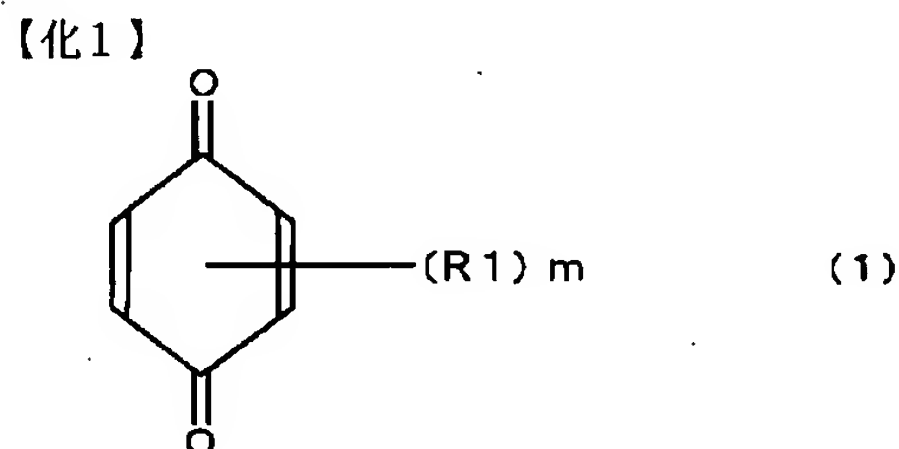
【解決手段】正極2と、リチウムイオンを挿入、脱離可能な材料を主体とする負極1と、非水電解質からなるリチウムイオン二次電池において、前記非水電解質がキノン類、並びにキノン類に対応する還元体類を電解質に対し0.001~0.2mol/l含む構成とする。



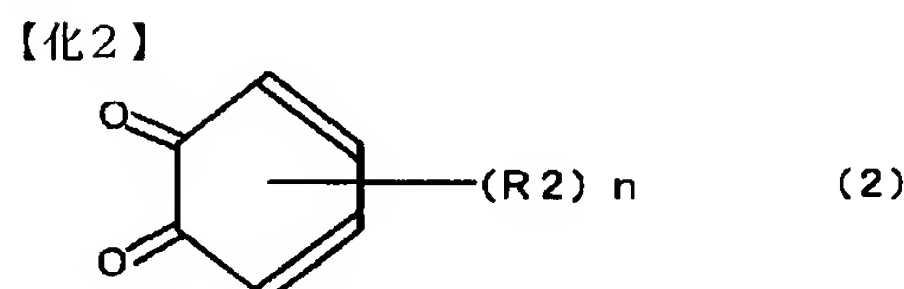
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】正極と、リチウムイオンを挿入、脱離可能な材料を主体とする負極と、非水電解質からなるリチウムイオン二次電池において、前記非水電解質が

式



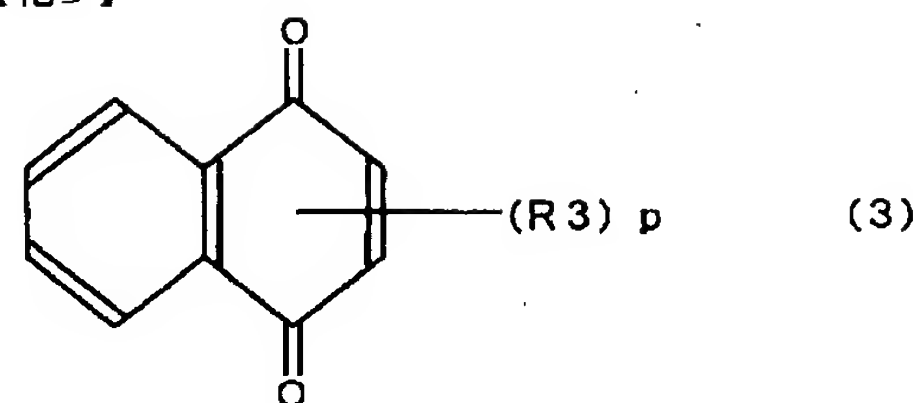
式



及び式

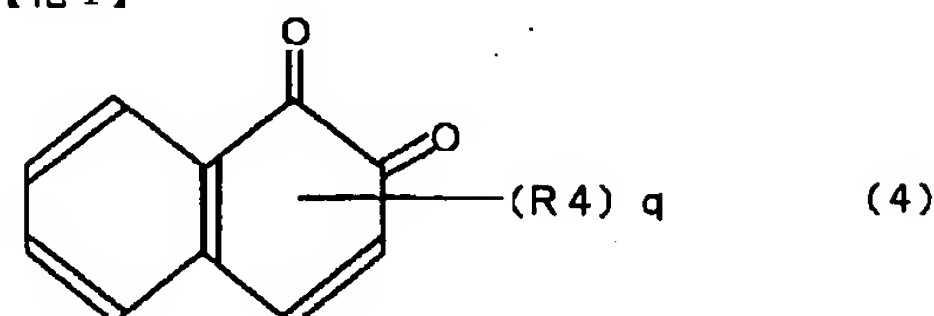
\*式

【化3】



10 式

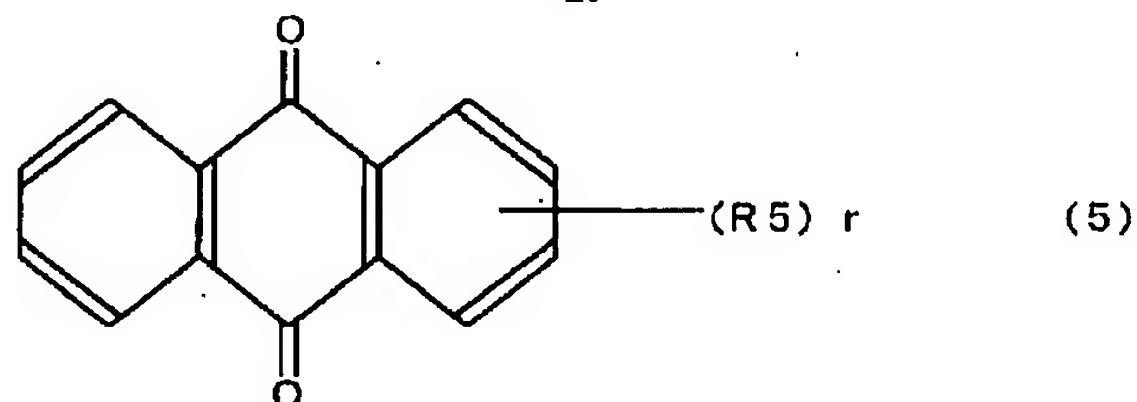
【化4】



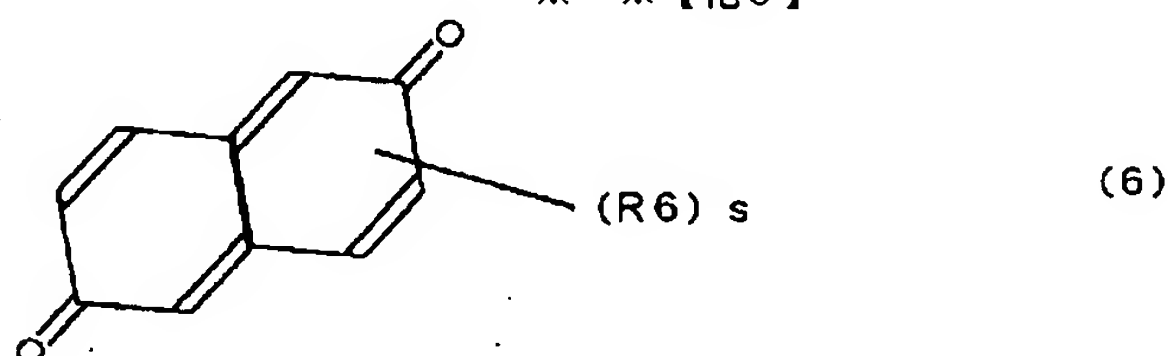
式

【化5】

\* 20



※ ※ 【化6】



[上記各式においてm、nは1～4の置換基数、p、q、sは1～6の置換基数、rは1～8の置換基数を表し、R1～R6は水素または炭素数1～4のアルキル基、-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>、-F、-Cl、-Br、-I、-OH、-OCH<sub>3</sub>、-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、-CN、-NH<sub>2</sub>、-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、-SO<sub>3</sub>H、-COOR (Rは水素または炭素数1～4のアルキル基) からなる群の少なくとも一つの置換基を表すもので、同一分子内に複数の置換基を有する場合は全て同じであってもよく、また異なってもよい。]で表されるキノン類、並びに前記式1乃至6で表されるキノン類に対応する還元体類の少なくとも一つを電解質に対し0.001～0.2mol/l含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【請求項2】電解質中に難燃性のフォスファゼン化合物を5～25vol%含むことを特徴とする請求項1記載のリチウムイオン二次電池。

## ★【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はリチウムイオン二次電池に関し、特にその電解質の改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術】本発明者は特開平7-169505号公報において、リチウムイオン二次電池の上位概念に相当するリチウム二次電池の電解質にp-ベンゾキノン等のキノン類あるいはハイドロキノン等のキノン類の還元体類を電解質に対して0.005～1.0mol/kg含有させる技術を提案した。この技術を採用することにより、リチウム二次電池を充電する際の樹枝状リチウム金属(デンドライト)の生成に伴う電池の内部短絡を抑制し、充放電サイクル数を増加させ、安全性を高める効果が得られた。近年実用化されたリチウムイオン二次電池

★50

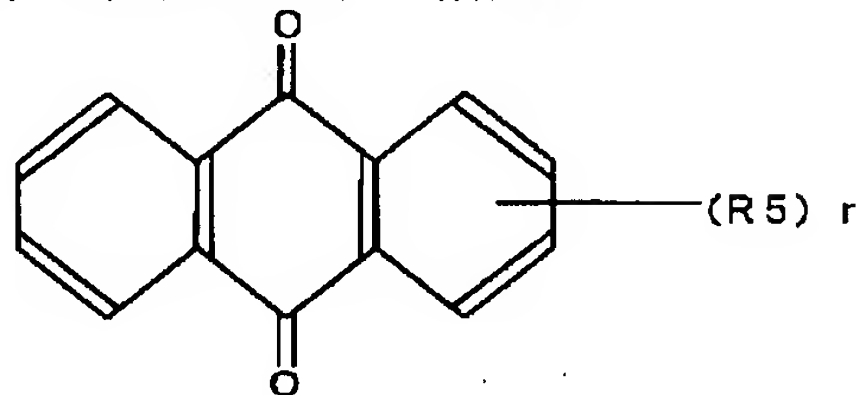
は、負極にリチウムイオンを挿入脱離可能な材料を使用することで、充電時でも実質的にデンドライトが生成しない電池構成となり、充放電サイクル数は飛躍的に伸びた。

#### 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、リチウムイオン二次電池の構成を採用しても完全にデンドライトによる電池内部短絡を防止できたわけではない。高い電流密度で充電を行うと負極材中にリチウムイオンが挿入される速度が過剰になり、負極材表面に金属リチウムが析出し、デンドライトが生成する。また、電池を過充電すると負極材中に挿入可能なリチウムイオン量を越えることとなり、その過剰分のリチウムイオンが負極材表面に金属リチウムとして析出し、デンドライトが生成する。上記過充電を防止するために電池本体に保護回路を設ける手段が採用されているものもあるが、これは電池自体の問題を解決したわけではない。また、上述したような高い電流密度での充電を極力避けるため、代表的なリチウムイオン二次電池に用いられている電極は金属箔を集電体とし、その表面に電極材（活物質）を薄く形成し、電極面積を大きくしている。この電極を薄い多孔フィルムを介して異なる極性の電極が直接接触しないように捲回等の手段でコンパクト化して電池缶に収納し、密封し電池としている。この電池は薄い多孔フィルムを挟んで正極、負極が存在しているため正極、負極間距離が非常に短い構成となっている。上記構成を採用しているため、僅かな極板厚みのばらつきが正極、負極間距離に大きいばらつきを生じさせる。正極、負極間距離がばらつくと、その距離の短い部分に電流が集中する。従ってリチウムイオン二次電池では上記高い電流密度での充電が電極の一部で起こる恐れもある。本発明の解決しようとする課題は、充電時に生成するデンドライトを防止し、安全性の高いリチウムイオン二次電池を提供することである。

#### 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、正極と、リチウムイオンを挿入、脱離可能な材料を主体とする負極と、非水電解質からなるリチウムイオン二次電池において、前記非水電解質が、以下の式で表されるキノン類、\*



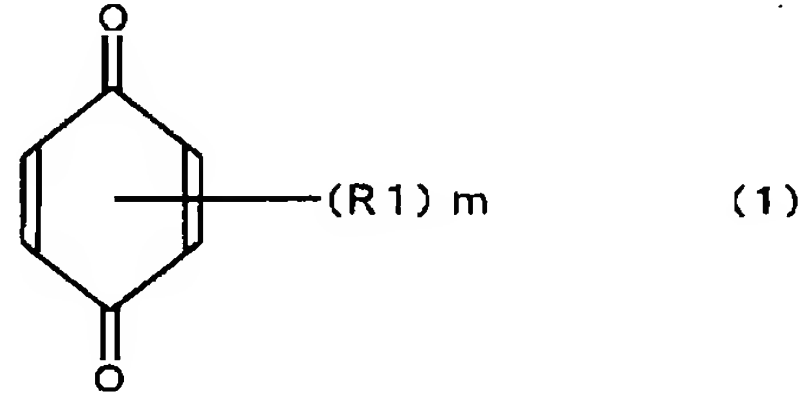
#### 【0010】

※ ※【化12】

\*並びに前記式1乃至6で表されるキノン類に対応する還元体類の少なくとも一つを電解質に対し0.001～0.2mol/l含むことを特徴とする。

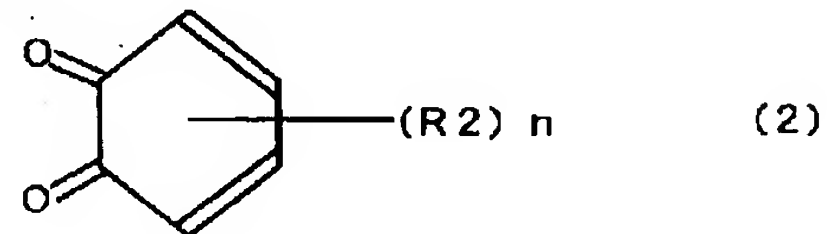
#### 【0005】

##### 【化7】



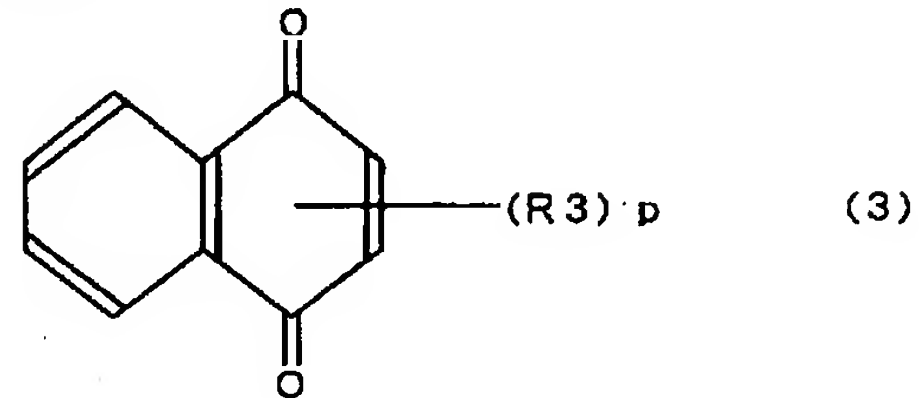
#### 【0006】

##### 【化8】



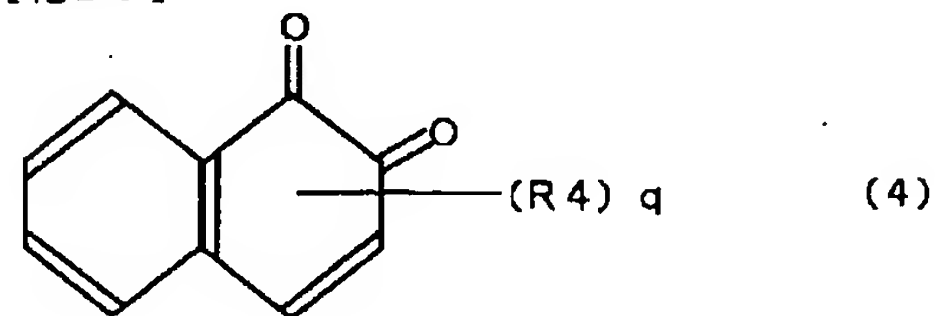
#### 【0007】

##### 【化9】



#### 【0008】

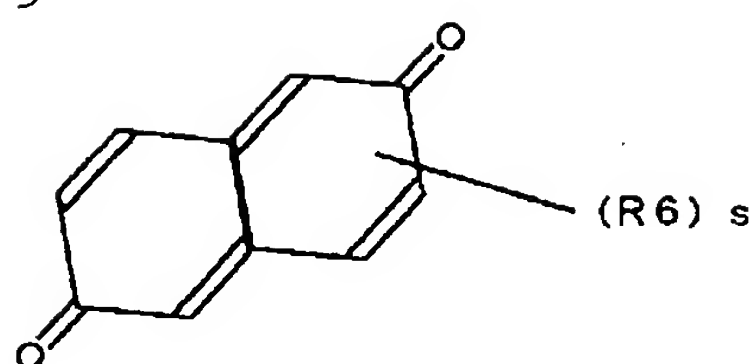
##### 【化10】



#### 【0009】

##### 【化11】





(6)

【0011】[上記各式においてm、nは1～4の置換基数、p、q、sは1～6の置換基数、rは1～8の置換基数を表し、R1～R6は水素または炭素数1～4のアルキル基、 $-C_6H_5$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、 $-OH$ 、 $-OCH_3$ 、 $-OC_2H_5$ 、 $-CN$ 、 $-NH_2$ 、 $-N(CH_3)_2$ 、 $-SO_3H$ 、 $-COOR$  (Rは水素または炭素数1～4のアルキル基) からなる群の少なくとも一つの置換基を表すもので、同一分子内に複数の置換基を有する場合は全て同じであってもよく、また異なってもよい。]

なおここでいう電解質とは、単に正極活物質層と負極活物質層との間に積層された電解質層中の電解質のみを指すものではなく、例えば、正極活物質層中に含有されている電解質(イオン伝導体)等も含むものである。

【0012】上記式(1)に示されるキノン類の例としては、p-ベンゾキノ、2,6-ジ(tert-ブチル)-1,4-ベンゾキノ、メチル-p-ベンゾキノ、フェニル-p-ベンゾキノ、クロロ-p-ベンゾキノ、ヨード-p-ベンゾキノ、2,6-ジクロロ-p-ベンゾキノ、2,6-ジブromo-p-ベンゾキノ、p-クロラニル、2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノ-p-ベンゾキノ、テトラフルオロ-p-ベンゾキノ、テトラメチル-p-ベンゾキノ、2,5-ジヒドロキシ-p-ベンゾキノ、2,5-ジメトキシ-p-ベンゾキノ等がある。また上記式(1)に示されるキノン類に対応する還元体としては、これらのキノン類にそれぞれ対応するハイドロキノ類、キンヒドロン類がある。また上記式(2)に示されるキノン類の例としては、o-ベンゾキノ、4-メチル-o-ベンゾキノ、3,5-ジ(tert-ブチル)-o-ベンゾキノ、o-クロラニル等がある。また上記式(2)に示されるキノン類に対応する還元体としては、これらのキノン類にそれぞれ対応するハイドロキノ類、キンヒドロン類がある。例えばハイドロキノ類としては、オキシヒドロキノ、ピロガロール、没食子酸、プロトカテキユ酸等がある。また上記式(3)に示されるキノン類の例としては、1,4-ナフトキノ、2-メチル-1,4-ナフトキノ、2-クロロ-1,4-ナフトキノ、5,8-ジオキシ-1,4-ナフトキノ、6-ブromo-1,4-ナフトキノ、2-メトキシ-1,4-ナフトキノ、1,4-ナフトキノ-2-カルボン酸メチルエステル等がある。また上記式(3)に示されるキノン類に対応する還元体としては、これらのキノン類にそれぞれに対応する1,4-ジオキシナ

\*フタリン類等がある。また上記式(4)に示されるキノン類の例としては、1,2-ナフトキノ、4-メチル-1,2-ナフトキノ、4-メトキシ-1,2-ナフトキノ、4-アミノ-1,2-ナフトキノ、4-ジメチルアミノ-1,2-ナフトキノ等がある。また上記式(4)に示されるキノン類に対応する還元体としては、これらのキノン類にそれぞれに対応する1,4-ジオキシナフタリン等がある。また上記式(5)に示されるキノン類の例としては、アントラキノ、2-アミノアントラキノ、アントラキノ-2-スルホン酸、アリザリン、2,6-ジアミノアントラキノ、1,4-ジメトキシアントラキノ、1,4,5,8-テトラオキシアントラキノ、2-クロロアントラキノ、2-メチルアントラキノ等がある。また上記式(5)に示されるキノン類に対応する還元体としては、これらのキノン類にそれぞれに対応するアントラキノール類等がある。また上記式(6)に示されるキノン類の例としては、2,6-ナフトキノ等がある。また上記式(6)に示されるキノン類の還元体としては、2,6-ジオキシナフタリン等がある。

【0013】上記構成を採用することで、リチウム二次電池の電解質に含有させるキノン類あるいはキノン類にそれぞれ対応するハイドロキノ類、キンヒドロン類が、高い電流密度での充電あるいは過充電に生成するデンドライト表面に吸着しその成長を抑制する。従ってデンドライトの発生を抑制して極板間短絡を防止し、安全性を高めることができる。キノン類あるいはキノン類に対応する還元体類の少なくとも一つを電解質に対し0.001mol/lより下回る量を含ませると十分にデンドライトの発生を抑制できない。また、キノン類あるいはキノン類に対応する還元体類の少なくとも一つを電解質に対し0.2mol/lを上回る量を含ませると電池の内部抵抗が増大して十分な放電容量を得られない。前述した特開平7-169505号公報の発明はリチウムイオン二次電池の上位概念に相当するリチウム二次電池の電解質にp-ベンゾキノ等のキノン類あるいはハイドロキノ等のキノン類の還元体類を電解質に対して0.005～1.0mol/kg含有させる技術であり、本発明に比較してキノン類あるいはキノン類に対応する還元体類の電解質に対する添加量が多くなる場合が多い。本発明はリチウムイオン二次電池を対象としているため、他のリチウム二次電池に比較してデンドライトの生成量が少なく、キノン類あるいはキノン類に対応する還元体類の電解質に対する添加量も少なく済むと考え



られる。

【0014】請求項2の発明では、上記構成において電解質中に難燃性のフォスファゼン化合物を5～25vol%含むことを特徴としている。これは万が一リチウムイオン二次電池においてデンドライトが生成、成長し、内部短絡を起こして部分的に過大な電流が流れ、電池温度が上昇し電解質成分の一例である有機溶媒の揮発が起こり、電池内圧が上昇し、電池の密閉性が保てなくなり、化学的に活性で反応性の高い金属リチウムが大気中の水分と反応して発火すると言った事態が発生した場合でもその規模を小さくするためのものであり、安全性の観点から最も好ましい電池になり得ると考えられる。電解質中に含ませる難燃性のフォスファゼン化合物量を5vol%より少なくすると、その機能を十分に発揮できない。また電解質中に含ませる難燃性のフォスファゼン化合物量を25vol%より多くすると、電池の内部抵抗が増大して十分な放電容量を得られない。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態の一例を図面を参照し以下に説明する。図1に本発明の一例である円筒形リチウムイオン二次電池の断面図を示す。1は負極であり、負極活物質としての人造黒鉛粉末（商品名JSP、日本黒鉛（株）製）とバインダーとしてポリフッ化ビニリデンからなる合剤を集電体である銅箔の両面に形成した。2は正極であり、正極活物質としての金属酸化物である $\text{LiCoO}_2$ と導電助剤としての黒鉛粉末とバインダーとしてのポリフッ化ビニリデンからなる合剤を集電体であるアルミ箔の両面に形成した。これらの電極を正極2、ポリプロピレン製の微孔性フィルムからなるセパレータ3、負極1、セパレータ3の順に重ね捲回した後、ケース4中に挿入し正極2は蓋を兼ねた正極端子5に、負極1はケース4にそれぞれスポット溶接により\*

\*接続した。そして、エチレンカーボネート（EC）とジメチルカーボネート（DMC）からなる混合溶媒（体積比1：1）に $\text{LiPF}_6$ を1mol/l溶解させた電解液を調整し、この電解液にp-ベンゾキノンを0.001mol/l添加したものをケース4内に3ml注入し密閉化して公称容量が1000mAhのリチウムイオン二次電池を作製した。これら一連の操作は大気中の水分を除去した環境で行った。

【0016】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。上述した発明の実施の形態に記載した製法で作製したリチウムイオン二次電池（A1-1）、及び上述した発明の実施の形態に記載した製法において電解液に含ませるキノン類あるいはキノン類に対応する還元体類（以下、添加剤と略記する）の種類とその量を変えた以外は同条件で作製したリチウムイオン二次電池（A1-2～A1-18、B1-2～B1-9）、及び電解液中に添加剤を含ませない以外は同条件で作製したリチウムイオン二次電池（B1-1）について以下の実験を行い、本発明の有効性を検証した。

【0017】（実験1）上記リチウムイオン二次電池を500mAで電池電圧が4.15Vになるまで定電流充電し、その後電池電圧4.15Vを維持する定電圧充電を最大3時間行った後、200mAで終止電圧2.5Vまで定電流放電した。その後2000mAの定電流で電池容量の250%まで充電する過充電試験を行った（n=5）。それぞれのリチウムイオン二次電池について、添加剤名、上記実験をしたときの放電容量と過充電時の破裂及び発火の個数を表1、表2に示す。

【0018】

【表1】

電池	添加剤名	添加量 (mol/l)	放電容量 (mAh)	破裂発火 (個)
A1-1	p-ベンゾキノ(式1)	0.001	1021	0
A1-2	o-クレゾル(式2)	0.1	1008	0
A1-3	1,4-ナフトキノ(式3)	0.05	1011	0
A1-4	1,2-ナフトキノ(式4)	0.03	1011	0
A1-5	アントキノ(式5)	0.004	1019	0
A1-6	テトラフルオロベンゾキノ(式1)	0.18	1007	0
A1-7	2,6-ナフトキノ(式6)	0.2	1004	0
A1-8	ハイドロキノ(式1の還元体)	0.1	1010	0
A1-9	アセトキノ(式2の還元体)	0.08	1011	0
A1-10	2,6-ジフルオロ-1,4-ジフルオロキノ(式3の還元体)	0.2	1004	0
A1-11	4-フルオロ-1,2-ジフルオロキノ(式4の還元体)	0.001	1020	0
A1-12	1,4-ジフルオロアントキノ(式5の還元体)	0.005	1012	0
A1-13	2,6-ジフルオロキノ(式6の還元体)	0.15	1009	0
A1-14	p-ベンゾキノ	0.1	1010	0
A1-15	p-クレゾル(式1)	0.05	1004	0
A1-16	p-ベンゾキノ、アントキノ	夫々0.1	1004	0
A1-17	o-ベンゾキノ(式2)、ハイドロキノ	夫々0.001	1020	0
A1-18	ハイドロキノ	0.005	1010	0
	2,6-ジフルオロキノ(式6の還元体)	0.005		
	p-ベンゾキノ、1,2-ナフトキノ、アセトキノ	夫々0.05	1008	0

【0019】

※50※【表2】

9		10		
電池	添加剤名	添加量 (mol/l)	放電容量 (mAh)	破裂発火 (個)
B1-1	—	—	1022	4
B1-2	p-ベンゾキノ	0.0005	1021	2
B1-3	p-ベンゾキノ	0.25	988	0
B1-4	o-クロラニ	0.25	980	0
B1-5	1,4-ナフキノ	0.25	990	0
B1-6	1,2-ナフキノ	0.25	978	0
B1-7	アントキノ	0.25	981	0
B1-8	テトラフルオロ-p-ベンゾキノ	0.25	975	0
B1-9	2,6-ナフキノ	0.25	984	0

【0020】表1、表2の結果により(A1-1～A1-18)の電池は破裂及び発火が起らず、放電容量についても添加剤を含まないB1-1の電池と比較して大きな低下はみられず、安全性及び電池性能に優れていることが判る。また、添加剤量が0.2mol/lを越える(B1-3～B1-9)の電池は破裂及び発火は起らないが電池の放電容量が低下してしまう。これは電解液のリチウムイオン伝導度が低下したためである。また添加剤量が0.001mol/lを下回るB1-1、B1-2の電池は破裂あるいは発火が起こった。このことより添加剤量は0.001～0.2mol/lが最適であることがわかる。

【0021】(実験2)添加剤としてp-ベンゾキノンを0.2mol/l、それに加えてフォスファゼン化合物としてメトキシオリゴエチレンオキシポリフォスファゼン(以下MEP7と記す)を電解質に含ませた以外は\*

電池	MEP7量 (vol%)	放電容量 (mAh)	Projectile test結果
A2-1	5	1004	○
A2-2	10	1002	○
A2-3	20	1001	○
A2-4	25	1000	○
A2-5	0	1005	×
A2-6	3	1003	×
A2-7	30	978	○
A2-8	35	919	○

【0023】表3から明らかなように、MEP7量が電解液に対して5vol%を下回るA2-5、A2-6の電池はProjectile testでは不合格だった。またMEP7量が電解液に対して25vol%を上回るA2-7、A2-8の電池はProjectile testに合格してはいるが、電解液のリチウムイオン伝導度が低下したため電池の放電容量が少なくなっている。従ってMEP7量を電解質に対し5～25vol%含ませたA2-1～A2-4のリチウムイオン二次電池が、安全性及び電池性能の観点から最も好ましいと考えられる。

【0024】なお本実施例では正極活物質としてLiCoO<sub>2</sub>を用いたが、本発明はこれに限定されるものではなく、無機化合物、有機化合物の他の材質のものを正極活物質として用いても構わない。無機化合物としては、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、α-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、LiV<sub>3</sub>O<sub>8</sub>、V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>、LiNiO<sub>2</sub>、MoS<sub>2</sub>、TiS<sub>2</sub>等を正極活物質として用

10\* 前述した発明の実施の形態に記載した製法と同条件でリチウムイオン二次電池を、MEP7量を変えて8種(A2-1～A2-8)作製した。上記8種のリチウムイオン二次電池を500mAで電池電圧が4.15Vになるまで定電流充電し、その後電池電圧4.15Vを維持する定電圧充電を最大3時間行った後、200mAで終止電圧2.5Vまで定電流放電した。その後電池を満充電状態にし、UL規格の1642の19.3 Projectile testを実施した。表3にそれぞれのリチウムイオン二次電池についてProjectile test結果、MEP7量、上記実験をしたときの放電容量を示す。Projectile test結果はそれに合格したものを○、不合格のものを×で示した。

【0022】

【表3】

※いことができる。また有機化合物としては、ポリアニリン誘導体、ポリピロール誘導体、ポリチオフェン誘導体等を正極活物質として用いることができる。また本実施例では電解質としてLiPF<sub>6</sub>からなるリチウム塩をEC、DMCからなる有機溶媒に溶解した非水電解液を用いたが、本発明はこれに限定されるものではなく、LiCl<sub>4</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Li等をリチウム塩としてとして用いることができる。またプロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、1,3-ジオキサラン、スルホラン等から選ばれた1種または2種以上を有機溶媒としてとして用いることができる。また本実施例ではMEP7をフォスファゼン化合物として用いたがこれに限定されない。また本実施例では正極、負極の作製に用いるバインダーとしてポリフッ化ビニリデンを用いたがこれに限定されない。また、本実施例では



正極集電体としてアルミ箔、負極集電体として銅箔を用いたが、これらに限定されない。また本実施例では正極の導電助剤として黒鉛粉末を用いたが、必ずしも導電助剤は必要ではない。もし正極導電助剤を用いる場合でも黒鉛粉末には限定されず、アルミウム等の金属粉末等を用いてもよい。また本実施例では電解質として液体を用いたが、本発明はこれに限定されるものではなく、ポリエチレンオキシド、ポリメタクリル酸オリゴアルキレンオキシド、ポリ(ビニルブチロラクトン)等の高分子化合物にリチウム塩含有させたものを高分子固体電解質として用いることができる。また高分子マトリックスに非水電解液を含有させたゲル状物または粘性体等を用いることもできる。このようなものとしては、前述の高分子固体電解質に前述の有機溶媒を溶解した粘性体、メタクリル酸アルキルエステルとアクリロニトリルとの共重合体とリチウム塩に両者を溶解する有機溶媒を添加した粘性体、メトキシポリ(エチレングリコール)メタクリレート、ポリ(エチレングリコール)ジメタクリレート、シンナモイル化ポリエチレンオキシド等の感光性基を有するポリマーと有機溶媒及びリチウム塩とからなる溶液に紫外光等を照射して有機溶媒を含有したゲル状の架橋体としたもの等がある。また本実施例では負極材(活物質)として人造黒鉛粉末を用いたが、本発明はこれに限定されるものではなく、非晶質系の炭素材、錫等の金属

酸化物等、リチウムイオンを電気化学的に挿入脱離可能な材料であれば構わないことは言うまでもない。また本実施例では捲回式の円筒形電池を用いたが、電極をセパレータを介して積層する角形電池等にも適用でき、リチウムイオン二次電池であれば電池の構造に依存しないことは言うまでもない。

#### 【0025】

【発明の効果】請求項1の発明により、充電時に生成するデンドライトを防止し、安全性の高いリチウムイオン二次電池を提供することができた。また請求項2の発明により、前記デンドライトの生成を防止した上に、万が一内圧上昇などにより電池の密閉性が失われた状態でも安全性を確保できるリチウムイオン二次電池を提供することができた。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のリチウムイオン二次電池の一例の概略断面図である。

#### 【符号の説明】

1. 負極
2. 正極
3. セパレータ
4. ケース
5. 蓋

【図1】

